

Ministero delle Attività Produttive
Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività
Ufficio Italiano Brevetti e Marchi
Ufficio G2

JC868 U. S. P.
10/062415
02/05/02

Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per: *Invenzione Industriale*

N. MI2001 A 000251

*Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.*

Roma, Il **09 NOV. 2001**

IL DIRIGENTE

Ing. Giorgio ROMANI

Ing. Giorgio ROMANI

I, ROSARIA CALDERARO
domiciled c/o SAMA PATENTS - Via G.B. Morgagni 2 - MILANO,
Italy, do hereby solemnly and sincerely declare:

1. THAT, I am thoroughly familiar with both the English and Italian languages, and
2. THAT the attached translation is a true translation into the English language of the certified copy of documents filed in the Italian Patent Office on February 8, 2001 (No. MI2001 A 000251)

in the name of AUSIMONT S.p.A.

I further declare that all statements made herein of my knowledge are true, and that all statements made on information and belief are believed to be true and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment or both under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the U.S. patent application or any patent issued therefrom.

.....*Rosaria Calderaro*.....

Ministry of the Productive Activities
General Direction for the Productive Development
and the Competitiveness
Patents and Trademarks Italian Office
Office G2

Authentication of a copy of documents referring to the
application for a patent of the industrial invention No.

MI2001 A 000251

It is hereby declared that the attached
document is the true copy of the original
document filed together with the above
mentioned application for a patent, the
data of which result from the enclosed
filing minuted.

Rome, NOV. 09, 2001

Signed for the Director
of the Department
Eng. Giorgio ROMANI

S E A L

TO THE MINISTRY OF INDUSTRY, COMMERCE AND HANDICRAFT
CENTRAL PATENT OFFICE - ROME
APPLICATION FOR INDUSTRIAL PATENT

AF 2360703T

A. APPLICANT (I)

applicant's code ☐

residence code ☐

1) Surname, name/company, type AUSIMONT S.p.A.

town, (prov.)/country

MILANO

identification code 0000000297390159

2) Surname, name/company, type

town, (prov.)/country

identification code

B. REPRESENTATIVE:

representative's code ☐

prof. ref. no. ☐

Surname name SAMA DANIELE

tax code no. 0000010441370151

Name of patent agency SAMA PATENTS

Address Via G.B. Morgagni

no. 2

town MILANO

post code 20129

(prov.) MI

C. SELECTIVE DOMICILE:

name

Address

no.

town

post code

(prov.)

D. TITLE:

proposed class (sect./cl./sucl.):

"TREATMENT OF METAL SUBSTRATA WITH (PER)FLUOROPOLYETHER COMPOUNDS"

E. DESIGNATED INVENTORS:

Surname, name

Surname, name

1) DE DOMINICIS MATTIA

3)

2) CARIGNANO GABRIELLA

4)

F. PRIORITY:

priority code ☐

country

type

number

date

1)

2)

G. AUTHORIZED CULTURE CENTRE FOR MICROBIOLOGICAL PROCESSES name:

H. SPECIAL NOTES:

DOCUMENTATION ATTACHED:

1) 2 RES/YES no 35 description with abstract and claims

2) RES/YES no drawing figures

3) 1 RES/YES/NO power of attorney

4) 1 RES/YES/NO designation of inventor

5) RES/YES/NO no documents of ownership with Italian translations

6) RES/YES/NO authorisation

7) RES/YES/NO complete name of applicant

8) receipt for payment of fee 565.000=

date

Certified copy of this document required? YES/NO

YES

COMPILED ON 08/02/2001

THE APPLICANT (S)

p. AUSIMONT S.p.A.

CONTINUATION YES/NO NO

SAMA PATENTS (DANIELE SAMA)

C.C.I.A.A.

MILANO

code 15

STATEMENT OF FILING: APPLICATION NO MI2001A 000251

Reg. A

2001

day

8

of the month of FEBRUARY

The above mentioned applicant(s) has(have) presented to me, the undersigned, this application consisting of 00 additional pages for the granting of the above mentioned patent.

I. NOTES OF THE DELEGATE

THE DELEGATE

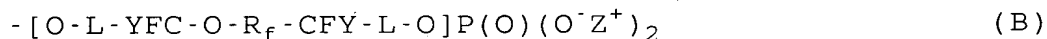
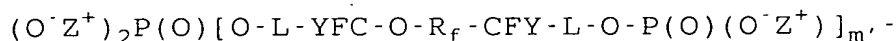
Official
stamp

THE REGISTRAR
M. CORTONESI

TREATMENT OF METAL SUBSTRATA WITH (PER)FLUOROPOLYETHER COMPOUNDS

ABSTRACT

Use in the treatment of metal substrata and their alloys, of mono- and bifunctional (per)fluoropolyether compounds having the following structures:



wherein: $m' = 0-20$; $n = 0-8$; $q = 1-8$; L is an organic group selected from $-CH_2-(OCH_2CH_2)_n-$, $-CO-NR'-(CH_2)_q-$, with $R' = H$ or C_1-C_4 alkyl;

Z = H, alkaline metal or NR_4 group with R = H or C_1-C_4 alkyl;

Y = F, CF_3 ; m = 1, 2, 3, preferably 1, 2;

W is a group $-Si(R_1)_\alpha(OR_2)_{3-\alpha}$ with $\alpha = 0, 1, 2$, R_1 and R_2 equal to or different from each other are C_1-C_6 alkyl groups optionally containing one or more ether O, C_6-C_{10} aryl groups, C_7-C_{12} alkyl-aryl or aryl-alkyl groups;

R_f is a perfluoropolyether chain comprising the following units: $(CFXO)$, (CF_2CF_2O) , $(CF_2CF_2CF_2O)$, $(CF_2CF_2CF_2CF_2O)$, $(CR_4R_5CF_2CF_2O)$, $(CF(CF_3)CF_2O)$, $(CF_2CF(CF_3)O)$.

Description of the industrial invention in the name of:
AUSIMONT S.p.A., of Italian nationality, with head office in
Milano, Piazzetta Maurilio Bossi, 3.

* * * * *

The present invention relates to the use of compounds for the treatment of metal substrata or their alloys to confer anti-calcar properties.

Specifically the invention relates to the application on metal surfaces of specific (per)fluoropolyether compounds able to confer anti-calcar properties.

The technical problem which the present invention intends to solve is to minimize the calcar deposition on metal surfaces or to allow an easy removal of the calcar deposited on metal surfaces, without substantially changing the metal coating and allowing the metal to perform with the maximum efficiency, for example in the case of heat exchangers. In practice, the metal surfaces treated with the compounds of the invention, maintain the anti-calcar properties in the time, even after a high number of deposition and removal cycles of calcar. With easy removal of calcar it is meant that this last can be removed by a simple washing carried out with a running water flow at room temperature.

It is known that the hot water flowing in the internal pipes of heat exchangers, tends to deposit calcar. The calcar

deposited on the pipe metal surface tends to form an internal layer which in the time hinders more and more the water flow increasing the load losses. Besides, the calcar deposit strongly limits the thermal exchange between the heat source outside the pipe and the water inside the pipe.

To remove the calcar deposited on metal surfaces, commercial diluted acid formulations are commonly used which allow to dissolve the calcar. Such chemical treatment has the drawback to be aggressive towards the metal surfaces since it performs as corrosion phenomena promoter. Therefore, after a limited number of these treatments, the metal equipment must be substituted. Besides, said treatment can be used for a limited number of times since owing to the corrosion, metal oxide particles form, which are washed away. For example in the case of heat exchangers or pipes, said phenomenon implies a pollution of flowing fluids.

Alternatively, to eliminate the calcar deposited, when the mechanical equipment allows it, abrasive systems, such as for example brushes or capture systems can be used to avoid the deposition of solid substances inside metal heat exchangers.

In USP 4,489,776 mechanical elements for the cleaning of heat exchangers and to remove the solid substances deposited inside pipes are described. The cleaning system is formed by

capture points placed at the ends of the pipes and by brushes which move inside the pipes. Such cleaning system shows the drawback to cause abrasion of the metal itself and besides to need a periodic maintenance.

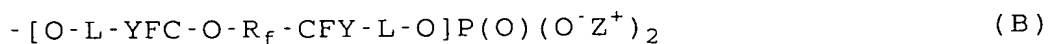
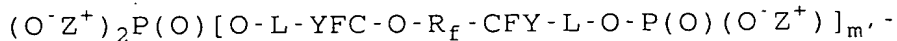
USP 4,383,346 relates to cleaning elements using a rotating action to clean the inside of heat exchanger pipes. The system includes a spoon-shaped rubber body and an abrasive layer of granular elements fixed to the rubber body by means of an adhesive film. Also in this case, the cleaning system shows the drawback to cause abrasion of the metal itself and besides to need a periodic maintenance.

The need was therefore felt to have available a method to obtain an easy removal of the calcar deposited on metal surfaces, without having the above mentioned drawbacks of the cleaning systems used in the prior art.

The Applicant has surprisingly and unexpectedly found that it is possible to solve the above mentioned technical problem using specific perfluoropolyether compounds to confer to metal substrata and their alloys anti-calcar properties.

An object of the invention is therefore the use in the treatment of metal substrata and their alloys, of mono- and bifunctional (per)fluoropolyether compounds having the following structures:





wherein:

m' is an integer from 0 to 20, preferably from 0 to 4;

L is an organic group selected from $-\text{CH}_2-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n-$,

$-\text{CO}-\text{NR}'-(\text{CH}_2)_q-$, with $\text{R}' = \text{H}$ or C_1-C_4 alkyl;

$n = 0-8$, preferably 1-3, $q = 1-8$, preferably 1-3;

$\text{Z} = \text{H}$, alkaline metal or NR_4 group with $\text{R} = \text{H}$ or C_1-C_4 alkyl;

$\text{Y} = \text{F}$, CF_3 ;

$m = 1, 2, 3$, preferably 1, 2;

W is a group $-\text{Si}(\text{R}_1)_\alpha(\text{OR}_2)_{3-\alpha}$ with $\alpha = 0, 1, 2$, R_1 and R_2 equal

to or different from each other are C_1-C_6 alkyl groups optio-

nally containing one or more ether O, C_6-C_{10} aryl groups,

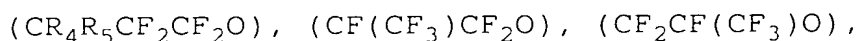
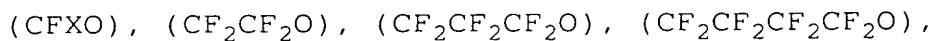
C_7-C_{12} alkyl-aryl or aryl-alkyl groups;

R_f has a number average molecular weight in the range

350-8,000, preferably 500-3,000 and comprises repeating units

having at least one of the following structures, statistically

placed along the chain:

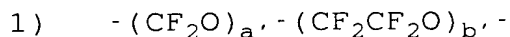


wherein

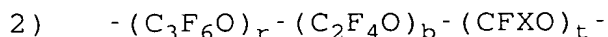
$\text{X} = \text{F}$, CF_3 ;

R_4 and R_5 , equal to or different from each other, are selected from H, Cl, or perfluoroalkyl having from 1 to 4 carbon atoms.

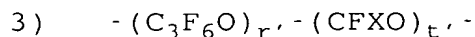
In particular Rf can have one of the following structures:



with a'/b' in the range 0.5-2, extremes included, a' and b' being integers such as to give the above mentioned molecular weight;



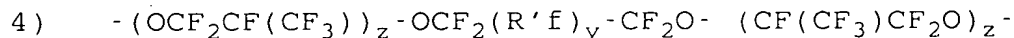
with $r/b = 0.5-2.0$; $(r+b)/t$ is comprised between 10-30, b , r and t being integers such as to give the above mentioned molecular weight, X has the above mentioned meaning;



t' can be 0;

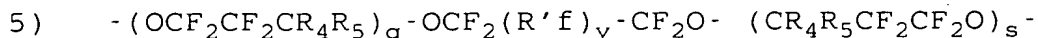
when t' is different from 0 then $r'/t' = 10-30$,

r' and t' being integers such as to give the above mentioned molecular weight; X has the above mentioned meaning;



wherein z is an integer such that the molecular weight is the above mentioned one;

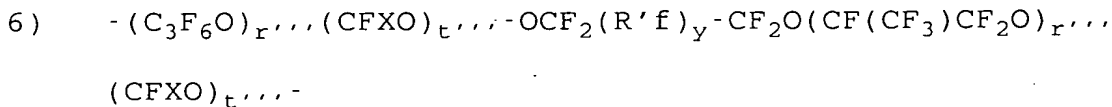
y is an integer between 0 and 1 and $R'f$ is a fluoro-alkylene group having for example 1-4 carbon atoms;



wherein:

q and s are integers such that the molecular weight is the above mentioned one;

R_4 , R_5 , $\text{R}'\text{f}$, y have the above indicated meaning;



wherein $r'''/t''' = 10-30$,

r''' and t''' being integers such as to give the above mentioned molecular weight;

$\text{R}'\text{f}$ and y having the above mentioned meaning.

In the above mentioned formulas:

$-(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})-$ can represent units of formula

$-(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})-$ and/or $-(\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})-$

In the structures (A) and (C) wherein the perfluoropolyether compound is monofunctional, the end group of R_f is of the T-O- type, wherein T is a (per)fluoroalkyl group selected from: $-\text{CF}_3$, $-\text{C}_2\text{F}_5$, $-\text{C}_3\text{F}_7$, $-\text{CF}_2\text{Cl}$, $-\text{C}_2\text{F}_4\text{Cl}$, $-\text{C}_3\text{F}_6\text{Cl}$; optionally one or two F atoms, preferably one, can be substituted by H.

Binary, ternary and quaternary mixtures of the above indicated compounds (A), (B), (C) and (D) can also be used. Preferably mixtures of compounds (C) and (D) are used.

The mentioned fluoropolyethers are obtainable by well known processes of the prior art, see for example the follo-

wing patents herein incorporated by reference:

USP 3,665,041, 2,242,218, 3,715,378, and European patent EP 239,123. The functionalized fluoropolyethers having a hydroxyl termination are obtained for example according to patents EP 148,482, USP 3,810,874.

The preparation of the monofunctional (per)fluoropolyether phosphates of structure (A) can be carried out by reacting the corresponding (per)fluoroalkylenoxides hydroxy-ended with POCl_3 . To obtain the monoester derivative ($m = 1$) it is necessary to use a molar ratio POCl_3 /hydroxy-ended compound in the range 2/1-10/1, preferably 6/1-8/1. The reaction is carried out by slowly dropping the hydroxy-ended compound in POCl_3 , at a temperature between 50° and 100°C , preferably between 70° and 80°C , eliminating the HCl vapours in a KOH trap. The POCl_3 excess is removed by distillation while the formed adduct is hydrolyzed by H_2O . The separation of the obtained compound is carried out by extraction with a suitable organic solvent, such as for example ethyl acetate. The compound of structure (A) with $m=1$ is separated from the organic phase according to known techniques, for example by solvent evaporation.

To obtain the biester derivative ($m = 2$) of formula (A) one proceeds as in the monoester case with the difference that after the POCl_3 removal, the reaction adduct is further re-

acted with an equimolar amount of hydroxy-ended compound. Subsequently hydrolysis is carried out and one proceeds as above described.

To obtain the triester derivative ($m = 3$) of formula (A) one proceeds as in the monoester case with the difference that after the POCl_3 removal, the reaction adduct is further reacted with a bimolar amount of hydroxy-ended compound. Subsequently hydrolysis is carried out and one proceeds as above described.

The preparation of the bifunctional (per)fluoropolyether phosphates of structure (B) can be carried out by reacting the corresponding (per)fluoroalkylenoxides di-hydroxy-ended with POCl_3 . To obtain the derivative with $m' = 0$, it is necessary to use a molar ratio $\text{POCl}_3/\text{di-hydroxy-ended compound}$ in the range 4/1-20/1, preferably 12/1-16/1. The reaction is carried out by slowly dropping the hydroxy-ended compound in POCl_3 , at a temperature in the range $50^\circ\text{-}100^\circ\text{C}$, preferably $70^\circ\text{-}80^\circ\text{C}$, eliminating the HCl vapours in a KOH trap. The POCl_3 excess is removed by distillation while the formed adduct is hydrolyzed by H_2O . The separation of compound (B) with $m' = 0$ is carried out by extraction with a suitable organic solvent, such as for example ethyl acetate. The compound is separated from the organic phase according to known techniques, for example by solvent evaporation.

To obtain the compound of structure (B) with $m' > 0$, one proceeds as in the case $m' = 0$ with the difference that after the POCl_3 removal, the reaction adduct is further reacted with variable amounts of di-hydroxy-ended compound. Subsequently hydrolysis is carried out and the above described procedure is performed.

The (per)fluoropolyether silanes of structure (C) and (D) are known compounds, and can be prepared according to what described, for example, in USP 4,094,911, USP 4,818,619.

The Applicant has surprisingly found that by using the (per)fluoropolyether compounds of the invention for the treatment of metals or their alloys, a coating having good anti-calcar properties, is obtained, i.e. the calcar present in a running water flow does not succeed in adhering to the metal surfaces when they are treated with the perfluoropolyther compounds of the invention. Also in the case of calcar deposit coming from stagnant water, the calcar is easily removable from the metal surface by simply using a water flow. The invention allows to avoid the use of abrasive systems, such as brushes, and of chemical systems such as acid solutions which can lead to corrosion phenomena of the metal surface.

The perfluoropolyether silanes of structures (C) and (D) are applied using formulations with solvent, solvent-water admixtures or prevailing aqueous formulations. The solvents

can be polar, for example alcohols and glycols, fluorinated solvents, for example perfluoropolyether, hydroperfluoropolyether and perfluorocarbon solvents, or hydrocarbon solvents. The concentration of the perfluoropolyether silanes present in the used formulation can be in the range 0.01-15% by weight, preferably 0.1-5% by weight. In the used formulation also a hydrolysis catalyst can be present, such as an acid or a base in a variable ratio by weight from 1/10 to 1/1 with the perfluoropolyether silane, preferably in the range 1/4-1/1. As acids the perfluoropolyether phosphates can be used, for example the compounds of structure (A) and (B), or other acids such as for example the acetic acid. However it is preferred to use as acid catalysts, those having a pK_a comparable with that of the acetic acid to avoid the chemical attack on the metal. As bases ammonia and aliphatic or aromatic amines can be used. An amount of water such to favour the hydrolysis reactions and the condensation of the perfluoropolyether silanes can be introduced in the formulation to be used.

The treatment can occur by using the usual application techniques such as for example dipping, spin-coating, spraying, padding and brushing. After the application of the used formulation containing the perfluoropolyether silanes of structure (C) and (D) a thermal treatment of the surface can

follow at a temperature in the range 60-250°C, preferably 80-200°C for a time comprised between few minutes and 180 minutes, preferably between 10 and 30 minuti. Such thermal treatment allows a quick evaporation of the solvent and favours the further polycondensation of the perfluoropolyether silanes. When it is desired to avoid the thermal treatment it is generally necessary the presence of an acid or basic catalyst in the used formulation. Besides in this case, it is necessary to wait for at least 24 hours to obtain the crosslinking of the compounds (C) and (D) of the invention.

The perfluoropolyether phosphates of structure (A) and (B) are applied using aqueous formulations or formulations having a polar solvent. The PFPE phosphates of structure (A) and (B) can be used both under the form of acids and as salts, for example ammonium salts. The formulation contains an amount by weight of perfluoropolyether phosphate in the range 0.1-10% by weight, preferably 0.5-5%. In this case no thermal treatment is necessary, unless one wants to speed up the evaporation of the solvent and/or water.

Examples of application of said anti-calcar treatments are in heat-exchangers, i.e. in the internal pipes of the exchangers wherein hot water flows, which tends to deposit calcar. As said, the calcar tends to form an internal layer which can partially obstruct the water flow, increasing the

load losses and besides it strongly limits the thermal exchange between the heat source outside the pipe and the water inside the pipe.

Other metal substrata to which the perfluoropolyether compounds of the invention can be applied to confer anti-calcar properties, are the internal pipes of aqueducts, the metal part containing the water of the coffee-machines, the iron plates and the metal parts of taps, showers and sinks.

As said, the compounds of the invention minimize the calcar deposition on metal surfaces or allow an easy removal of the calcar deposited on metal surfaces, without substantially modifying the protective coating. In practice, the metal surfaces treated with the compounds of the invention maintain the anti-calcar properties in the time, even after a high number of deposition and removal cycles. Therefore from the industrial point of view the compounds of the invention can be used to treat the internal parts of the exchangers wherein running water continuously flows without having any calcar deposit on the exchanger surfaces. This represents a remarkable advantage since exchangers maintain unaltered their exchange efficiency.

Besides, it has been found by the Applicant that the compounds of the invention, preferably those of structure (C) and (D) can be used to obtain thin coatings on metal substrata

having anticorrosive properties. Application examples are in particular in the treatment of metal surfaces having a low melting point alternatively to PTFE-based coatings. In fact PTFE-based coatings are carried out at very high temperatures at which metals tend easily to get deformed. With the compounds of the invention, these drawbacks do not occur since the treatments are carried out at much lower temperatures, and of the maximum order of 150°-200°C in the case of crosslinking of the compounds (C) and (D) by thermal treatment. An example of anti-corrosive treatment is that which can be carried out on the metal parts of galvanic cells, for example electrodes. It has been noticed that the treatment with the compounds of the invention (C) and (D) can be carried out in very thin layers with respect to the conventionally used compounds. In the case of galvanic cells, there is not a substantial change of the galvanic cell efficiency compared with the case of untreated materials.

The present invention will be better illustrated by the following Examples, which have a merely indicative but not limitative purpose of the scope of the invention itself.

EXAMPLES

Characterization

As metal substratum copper plates having 50x50 mm sizes are used.

The copper plates before the treatment with the fluorinated compounds of the invention are subjected to pickling using a hydrochloric acid solution at 5% by weight. Then washings are carried out with solvents, such as for example ethanol, hexane, to remove the impurities from the metal surface.

The plates are dipped for about 3 hours in a saturated calcium bicarbonate solution brought to the boiling temperature. Calcium carbonate (calcar) forms which tends to deposit on the copper plates. The formation of a white deposit on the metal is visually observed. The calcar presence on the surface is shown by a lowering of the contact angle values.

In the following Examples the calcar removal has been carried out by simple washing of the treated specimens with running water. Then the specimens are dried in a stove at the temperature of 100°C for some minutes.

The removal of the calcar deposit from the copper plate is shown by the return to a high contact angle value towards water, typical of the presence on the surface of fluorinated compounds.

Contact angle measurement

To evaluate the adhesion of the formulation applied to the copper plate and the probable deposition/removal of calcar from the copper plate, static contact angle measurements towards water are carried out by the G10 (KRUS) instrument at

the temperature of 20°C.

It is known that the presence on the metal surface of fluorinated compounds is shown by high values of contact angle (higher than 100°). Therefore, the presence of calcar on the metal surface is indicated by a meaningful lowering of the contact angle values.

For each example, 3 values $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ relating to the static contact angle are indicated, having the following meaning:

θ_1 = value of the contact angle before the calcar deposition on the copper plate;

θ_2 = value of the contact angle after the calcar deposition on the copper plate;

θ_3 = value of the contact angle after the washing with running water of the copper plate.

Corrosion evaluation method

Copper plates having 50x50 mm sizes are used as metal substratum.

The copper plates before the treatment with the compounds of the invention are pickled with hydrochloric acid at 5% by weight. Subsequently the plate washing is carried out as above described to remove possible impurities from the metal surface.

After drying in a stove at a temperature of about 100°C for 10 minutes, the plates are treated with the compounds of

the invention.

After the treatment, the plates are put in contact with air having a high humidity degree (relative humidity = 80%) for a time equal to 24 hours and 1 month.

Then the aspect of the plates is evaluated and the residue corrosion degree is measured according to the ASTM Copper Strip Corrosion Standards (ASTM method D130/IP154).

EXAMPLE 1 (comparative)

Untreated copper

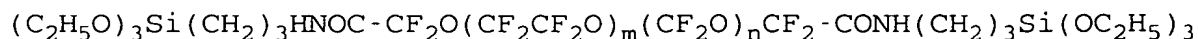
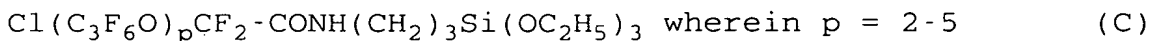
A copper plate having 50x50 mm sizes is dipped into the above mentioned calcium bicarbonate solution without carrying out any pre-treatment with the compounds of the invention.

The values relating to the contact angle are shown in Table 1. The θ_3 value shows that the calcar once deposited is not removed by a simple washing with water.

EXAMPLE 2

A copper plate having 50x50 mm sizes is treated by dipping at a dipping rate equal to 0.526 mm/sec. with 30 ml of a formulation formed by:

- 1% by weight with respect to the total weight of the formulation of an admixture of perfluoropolyether silanes having structure (C) and (D) in a weight ratio 3/1:



wherein $n = 2-4$, $m = 2-6$ (D)

- 94% by weight of isopropyl alcohol;
- 4% by weight of water;
- 1% by weight of acetic acid as hydrolysis catalyst.

The copper specimen is dipped in the formulation for 10 minutes and subsequently subjected to the following two-phase thermal treatment:

- 1) heating at 65°C for 40 minutes;
- 2) heating at 160°C for 12 minutes.

After the treatment with the fluorinated compounds of the invention, the copper plate is dipped in the above indicated calcium bicarbonate solution.

The values relating to the contact angle are shown in Table 1. The $\theta_3 = \theta_1$ value shows that the calcar once deposited is effectively removed by a simple washing with water.

EXAMPLE 3

A copper plate having 50x50 mm sizes is treated by dipping at a dipping rate equal to 0.526 mm/sec with 30 ml of a formulation formed by:

- 5% by weight with respect to the total weight of the formulation of an admixture of perfluoropolyether silanes having structure (C) and (D) in a weight ratio 3/1:

$\text{Cl}(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_p\text{CF}_2\text{-CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ wherein $p = 2-5$ (C)

$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{HNOC-CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m(\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}_2\text{-CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$

wherein $n = 2-4$, $m = 2-6$ (D)

- 70% by weight of isopropyl alcohol;
- 20 by weight of water;
- 5% by weight of acetic acid as hydrolysis catalyst.

The copper specimen is dipped in the formulation for 10 minutes and subsequently subjected to the following two-phase thermal treatment:

- 1) heating at 65°C for 40 minutes;
- 2) heating at 160°C for 12 minutes.

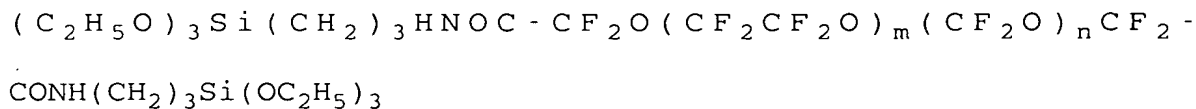
After the treatment, the copper plate is dipped in the above indicated calcium bicarbonate solution.

The values relating to the contact angle are shown in Table 1. The $\theta_3 = \theta_1$ value shows that the calcar once deposited is effectively removed by a simple washing with water.

EXAMPLE 4

A copper plate having 50x50 mm sizes is treated by dipping at a dipping rate equal to 0.526 mm/sec with 30 ml of a formulation formed by:

- 5% by weight with respect to the total weight of the formulation of a perfluoropolyether silane having structure (D):



wherein $n = 2-4$, $m = 2-6$ (D)

- 75% by weight of isopropyl alcohol;

- 19% by weight of water;
- 1% by weight of acetic acid as hydrolysis catalyst.

The copper specimen is dipped in the formulation for 10 minutes and subsequently subjected to the following two-phase thermal treatment:

- 1) heating at 65°C for 40 minutes;
- 2) heating at 160°C for 12 minutes.

After the treatment with the fluorinated compounds of the invention, the copper plate is dipped in the above indicated calcium bicarbonate solution.

The values relating to the contact angle are shown in Table 1. The $\theta_3 \sim \theta_1$ value shows that the calcar once deposited is effectively removed by a simple washing with water.

EXAMPLE 5

A copper plate having 50x50 mm sizes is treated by dipping at a dipping rate equal to 0.526 mm/sec with 30 ml of a formulation formed by:

- 5% by weight with respect to the total weight of the formulation of a perfluoropolyether silane having structure (C):
 $\text{Cl}(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_p\text{CF}_2\text{-CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ wherein $p = 2-5$ (C)
- 65% by weight of isopropyl alcohol;
- 29% by weight of water;
- 1% by weight of acetic acid as hydrolysis catalyst.

The copper specimen is dipped in the formulation for 10

minutes and subsequently subjected to the following two-phase thermal treatment:

- 1) heating at 65°C for 40 minutes;
- 2) heating at 160°C for 12 minutes.

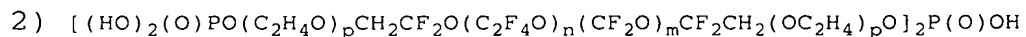
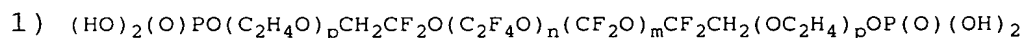
After the treatment with the fluorinated compounds of the invention, the copper plate is dipped in the above indicated calcium bicarbonate solution.

The values relating to the contact angle are shown in Table 1. The $\theta_3 \sim \theta_1$ value shows that the calcar once deposited is effectively removed by a simple washing with water.

EXAMPLE 6

A copper plate having 50x50 mm sizes is treated by dipping at a dipping rate equal to 0.526 mm/sec with 30 ml of a formulation formed by:

- 1% by weight with respect to the total weight of the formulation of a bifunctional perfluoropolyether (PFPE) phosphate which is a mixture of the structures reported below:



wherein $p = 1-4$, $n = 2-4$, $m = 2-6$

wherein the compound 1) represents the 90% by moles and the compound 2) the 10% by moles;

- 10% by weight of isopropyl alcohol;
- 89% by weight of water.

The copper specimen is dipped in the formulation for 10 minutes and subsequently subjected to heating at the temperature of 160°C for 12 minutes.

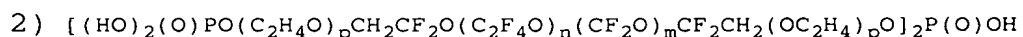
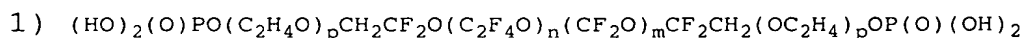
After the treatment with the fluorinated compounds of the invention, the copper plate is dipped in the above indicated calcium bicarbonate solution.

The values relating to the contact angle are shown in Table 1. The $\theta_3 \sim \theta_1$ value shows that the calcar once deposited is effectively removed by a simple washing with water.

EXAMPLE 7

A copper plate having 50x50 mm sizes is treated by dipping at a dipping rate equal to 0.526 mm/sec with 30 ml of a formulation formed by:

- 5% by weight with respect to the total weight of the formulation of a bifunctional perfluoropolyether (PFPE) phosphate which is a mixture of the structures reported below:



wherein $p = 1-4$, $n = 2-4$, $m = 2-6$

wherein the compound 1) represents the 90% by moles and the compound 2) the 10% by moles;

- 70% by weight of isopropyl alcohol;
- 25% by weight of water.

The copper specimen is dipped in the formulation for 10

minutes and subsequently subjected to heating at the temperature of 160°C for 12 minutes.

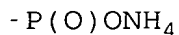
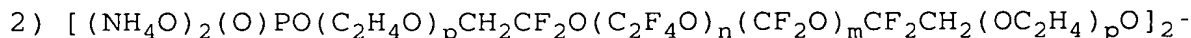
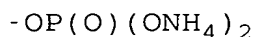
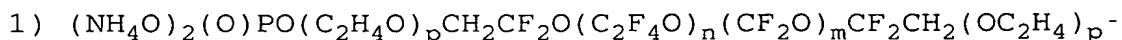
After the treatment with the fluorinated compounds of the invention, the copper plate is dipped in the above indicated calcium bicarbonate solution.

The values relating to the contact angle are shown in Table 1. The $\theta_3 \sim \theta_1$ value shows that the calcar once deposited is effectively removed by a simple washing with water.

EXAMPLE 8

A copper plate having 50x50 mm sizes is treated by dipping at a dipping rate equal to 0.526 mm/sec with 30 ml of a formulation formed by:

- 3.3% by weight with respect to the total weight of the formulation of an ammonium salt of bifunctional perfluoropolyether (PFPE) phosphate which is a mixture of the structures reported below:



wherein $p = 1-4$, $n = 2-4$, $m = 2-6$

wherein the compound 1) represents the 90% by moles and the compound 2) the 10% by moles;

- 96.7% by weight of water.

The copper specimen is dipped in the formulation for 10 minutes and subsequently subjected to heating at the temperature of 160°C for 12 minutes.

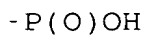
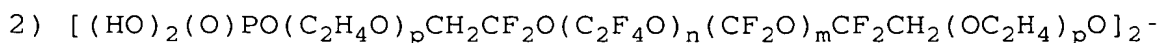
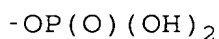
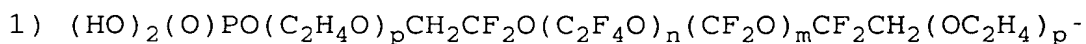
After the treatment with the fluorinated compounds of the invention, the copper plate is dipped in the above indicated calcium bicarbonate solution.

The values relating to the contact angle are shown in Table 1. The $\theta_3 \sim \theta_1$ value shows that the calcar once deposited is effectively removed by a simple washing with water.

EXAMPLE 9

A copper plate having 50x50 mm sizes is treated by dipping at a dipping rate equal to 0.526 mm/sec with 30 ml of a formulation formed by:

- 1% by weight with respect to the total weight of the formulation of a bifunctional perfluoropolyether (PFPE) phosphate which is a mixture of the structures reported below:



wherein $p = 1-4$, $n = 2-4$, $m = 2-6$

wherein the compound 1) represents the 60% by moles and the compound 2) the 40% by moles;

- 99% by weight of isopropyl alcohol.

The copper specimen is dipped in the formulation for 10 minutes and subsequently subjected to heating at the temperature of 160°C for 12 minutes.

After the treatment with the fluorinated compounds of the invention, the copper plate is dipped in the above indicated calcium bicarbonate solution.

The values relating to the contact angle are shown in Table 1. The $\theta_3 \sim \theta_1$ value shows that the calcar once deposited is effectively removed by a simple washing with water.

TABLE 1

	θ_1	θ_2	θ_3
Example 1 (Comp)	78°	40°	54°
Example 2	110°	80°	110°
Example 3	110°	92°	110°
Example 4	103°	70°	100°
Example 5	112°	75°	110°
Example 6	113°	60°	109°
Example 7	115°	90°	110°
Example 8	116°	68°	110°
Example 9	104°	70°	100°

EXAMPLE 10 (comparative)

Untreated copper

After the above described washing to remove possible impurities, the copper plates are put in contact with air having a high humidity degree (relative humidity = 80%).

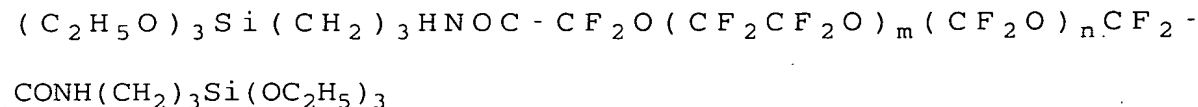
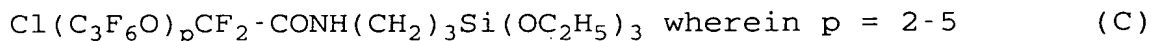
One proceeds to the visual evaluation of the plate to point

out corrosion according to the ASTM D130/IP154 standard after $t = 1$ day and $t = 1$ month. The results are reported in Table 2.

EXAMPLE 11

A copper plate having 50x50 mm sizes is treated by dipping at a dipping rate equal to 0.526 mm/sec with 30 ml of a formulation formed by:

- 1% by weight with respect to the total weight of the formulation of a mixture of perfluoropolyether silanes having structure (C) and (D) in a weight ratio 3/1:



- 94% by weight of isopropyl alcohol;
- 4% by weight of water;
- 1% by weight of acetic acid as hydrolysis catalyst.

The copper specimen is dipped in the formulation for 10 minutes and subsequently subjected to the following two-phase thermal treatment:

- 1) heating at 65°C for 40 minutes;
- 2) heating at 160°C for 12 minutes.

After the treatment with the perfluoropolyether compounds of the invention, the copper plates are put in contact with

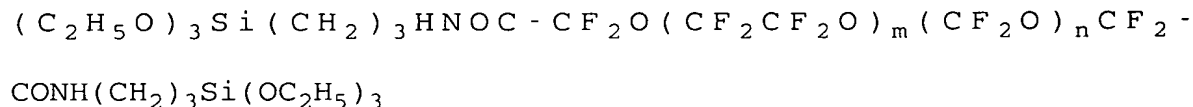
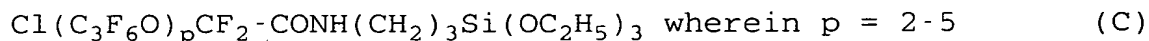
air having a high humidity degree (relative humidity = 80%).

One proceeds to the visual evaluation of the plate to point out corrosion according to the above described ASTM standard after 24 hours and 1 month. The results are reported in Table 2.

EXAMPLE 12

A copper plate having 50x50 mm sizes is treated by dipping at a dipping rate equal to 0.526 mm/sec with 30 ml of a formulation formed by:

- 5% by weight with respect to the total weight of the formulation of a mixture of perfluoropolyether silanes having structure (C) and (D) in a weight ratio 3/1:



- 70% by weight of isopropyl alcohol;
- 20% by weight of water;
- 5% by weight of acetic acid as hydrolysis catalyst.

The copper specimen is dipped in the formulation for 10 minutes and subsequently subjected to the following two-phase thermal treatment:

- 1) heating at 65°C for 40 minutes;
- 2) heating at 160°C for 12 minutes.

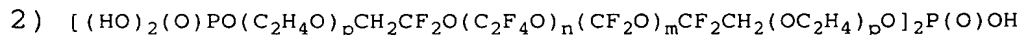
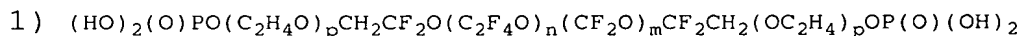
After the treatment with the perfluoropolyether compounds of the invention, the copper plates are put in contact with air having a high humidity degree (relative humidity = 80%).

One proceeds to the visual evaluation of the plate to point out corrosion according to the above described ASTM standard after 24 hours and 1 month. The results are reported in Table 2.

EXAMPLE 13

A copper plate having 50x50 mm sizes is treated by dipping at a dipping rate equal to 0.526 mm/sec with 30 ml of a formulation formed by:

- 1% by weight with respect to the total weight of the formulation of a bifunctional perfluoropolyether (PFPE) phosphate which is a mixture of the structures reported below:



wherein $p = 1-4$, $n = 2-4$, $m = 2-6$

wherein the compound 1) represent the 90% by moles and the compound 2) the 10% by moles;

- 10% by weight of isopropyl alcohol;
- 89% by weight of water.

The copper specimen is dipped in the formulation for 10 minutes and subsequently subjected to heating at the temperature of 160°C for 12 minutes.

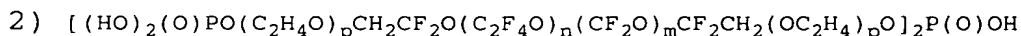
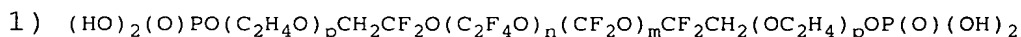
After the treatment with the perfluoropolyether compounds of the invention, the copper plates are put in contact with air having a high humidity degree (relative humidity = 80%).

One proceeds to the visual evaluation of the plate to point out corrosion according to the above described ASTM standard after 24 hours and 1 month. The results are reported in Table 2.

EXAMPLE 14

A copper plate having 50x50 mm sizes is treated by dipping at a dipping rate equal to 0.526 mm/sec with 30 ml of a formulation formed by:

- 5% by weight with respect to the total weight of the formulation of a bifunctional perfluoropolyether (PFPE) phosphate which is a mixutre of the structures reported below:



wherein $p = 1-4$, $n = 2-4$, $m = 2-6$

wherein the compound 1) represents the 90% by moles and the compound 2) the 10% by moles;

- 70% by weight of isopropyl alcohol;
- 25% by weight of water.

The copper specimen is dipped in the formulation for 10 minutes and subsequently subjected to heating at the temperature of 160°C for 12 minutes.

After the treatment with the perfluoropolyether compounds of the invention, the copper plates are put in contact with air having a high humidity degree (relative humidity = 80%).

One proceeds to the visual evaluation of the plate to point out corrosion according to the above described ASTM standard after 24 hours and 1 month. The results are reported in Table 2.

EXAMPLE 15

Example 11 has been repeated with the variation that the copper plate before being put in contact with humid air, is dipped in a hydrochloric acid solution at 5% by weight for about one hour. It is noticed that this further corrosive phase does not modify the results obtained in Example 11.

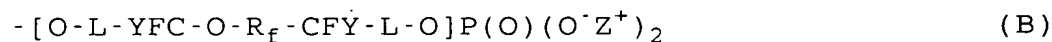
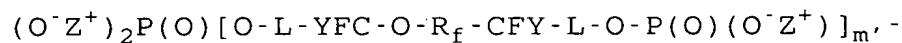
TABLE 2

	after 24 hours	after 1 month
Example 10 (Comp.)	3b	4a
Example 11	1b	2a
Example 12	0	1a
Example 13	2a	3b
Example 14	2a	3b
Example 15	1b	2a

0 = no variation
1b = light corrosion
2a = moderate corrosion
3b = strong corrosion
4a = total corrosion

CLAIMS

1. Use in the treatment of metal substrata and their alloys, of mono- and bifunctional (per)fluoropolyether compounds having the following structures:



wherein:

m' is an integer from 0 to 20, preferably from 0 to 4;

L is an organic group selected from $-CH_2-(OCH_2CH_2)_n-$,

$-CO-NR'-(CH_2)_q-$, with $R' = H$ or C_1-C_4 alkyl;

$n = 0-8$, preferably 1-3, $q = 1-8$, preferably 1-3;

$Z = H$, alkaline metal or NR_4 group with $R = H$ or C_1-C_4 alkyl; $Y = F, CF_3$;

$m = 1, 2, 3$, preferably 1, 2;

W is a group $-Si(R_1)_\alpha(OR_2)_{3-\alpha}$ with $\alpha = 0, 1, 2$, R_1 and R_2 equal to or different from each other are C_1-C_6 alkyl groups optionally containing one or more ether O, C_6-C_{10} aryl groups, C_7-C_{12} alkyl-aryl or aryl-alkyl groups;

R_f has a number average molecular weight in the range 350-8,000, preferably 500-3,000 and comprises repeating units having at least one of the following structures,

statistically placed along the chain:

(CFXO) , $(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})$, $(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})$, $(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})$,

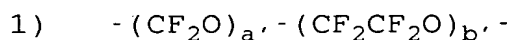
$(\text{CR}_4\text{R}_5\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})$, $(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})$, $(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})$,

wherein

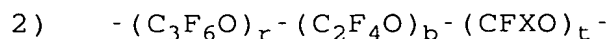
$X = \text{F}, \text{CF}_3$;

R_4 and R_5 , equal to or different from each other, are selected from H, Cl, or perfluoroalkyl having from 1 to 4 carbon atoms.

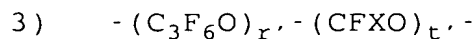
2. Use in the treatment of metal substrata according to claim 1 wherein Rf is selected from the following structures:



with a'/b' in the range 0.5-2, extremes included, a' and b' being integers such as to give the above mentioned molecular weight;



with $r/b = 0.5-2.0$; $(r+b)/t$ is comprised between 10-30, b , r and t being integers such as to give the above mentioned molecular weight, X has the above mentioned meaning;

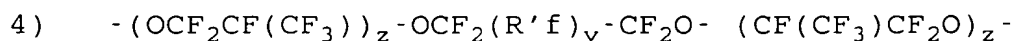


t' can be 0;

when t' is different from 0 then $r'/t' = 10-30$,

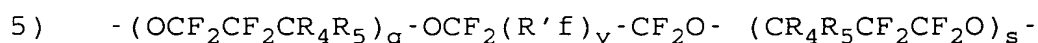
r' and t' being integers such as to give the above

mentioned molecular weight; X has the above mentioned meaning;



wherein z is an integer such that the molecular weight is the above mentioned one;

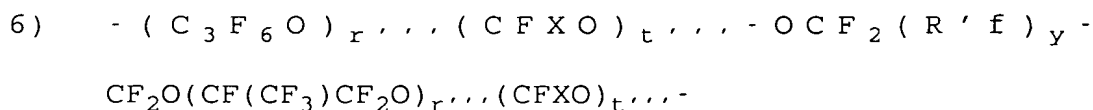
y is an integer between 0 and 1 and R'f is a fluoroalkylene group having for example 1-4 carbon atoms;



wherein:

q and s are integers such that the molecular weight is the above mentioned one;

R₄, R₅, R'f, y have the above indicated meaning;



wherein $r'''/t''' = 10-30$,

r''' and t''' being integers such as to give the above mentioned molecular weight;

R'f and y having the above mentioned meaning.

3. Use in the treatment of metal substrata according to claims 1-2 wherein in the compounds of structure (A) and (C) the end group of R_f is of the T-O- type, wherein T is a (per)fluoroalkyl group selected from: -CF₃, -C₂F₅, -C₃F₇, -CF₂Cl, -C₂F₄Cl, -C₃F₆Cl; optionally one or two F atoms, preferably one, can be substituted by H.

4. Use in the treatment of metal substrata according to claims 1-3 wherein a mixture of compounds (C) and (D) is used.
5. Use in the treatment of metal substrata according to claims 1-4 wherein the treatment is made by dipping, spin-coating, spraying, padding or brushing.
6. Use in the treatment of metal substrata according to claims 1-5 wherein the perfluoropolyether compounds of structure (C) and (D) are applied using formulations with solvent, solvent-water mixtures or prevailing aqueous formulations.
7. Use in the treatment of metal substrata according to claim 6 wherein the concentration of the perfluoropolyether compounds of structure (C) and (D) in the formulation is in the range 0.01-15% by weight, preferably 0.1-5% by weight.
8. Use in the treatment of metal substrata according to claims 1-5, wherein the perfluoropolyether compounds of structure (A) and (B) are applied using aqueous formulations or formulations having a polar solvent.
9. Use in the treatment of metal substrata according to claim 8, wherein the formulation contains an amount by weight of perfluoropolyether compound of structure (A) and (B) in the range 0.1-10% by weight, preferably

AF 2360/031

AL MINISTERO DELL'INDUSTRIA DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO

MODULO A

UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO

A. RICHIEDENTE (I)

AUSIMONT S.p.A.

1) Denominazione

Residenza

MILANO

codice

00000032

2) Denominazione

Residenza

codice

B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

SAMA DANIELE

cognome e nome

SAMA PATENTS

cod. fiscale

0000010441370151

denominazione studio di appartenenza

G.B. MORGAGNI

via

n.

2

città

MILANO

cap

20129

(prov)

MI

C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario

via

n.

città

cap

(prov)

D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/sci)

gruppo/sottogruppo

TRATTAMENTO DI SUBSTRATI METALLICI CON COMPOSTI (PER) FLUOROPOLIETEREI

ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO: SI ☐ NO ☒

SE ISTANZA: DATA

N° PROTOCOLLO

E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

cognome nome

1)

DE DOMINICIS NATTIA

3)

2)

CARIGNANO GABRIELLA

4)

F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione

tipo di priorità

numero di domanda

data di deposito

allegato
S/R

SCIOGLIMENTO RISERVE

Data

N° Protocollo

1)

2)

G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA CULTURE DI MICRORGANISMI, denominazione

H. ANNOTAZIONI SPECIALI

DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

Doc. 1)

PROV

n. pag.

35

riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare)

Doc. 2)

PROV

n. tav.

disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare)

Doc. 3)

RIS

lettera d'incarico, procura o riferimento procura generale

MI 97A 001767

Doc. 4)

RIS

designazione inventore

Doc. 5)

RIS

documenti di priorità con traduzione in italiano

Doc. 6)

RIS

autorizzazione o atto di cessione

Doc. 7)

CINQUECENTO SESSANTACINQUE MILA =

8) attestati di versamento, totale lire

COMPILATO IL 08 02 2001

FIRMA DEL (I) RICHIEDENTE (I)

p. AUSIMONT S.p.A.

CONTINUA S/NO NO

SAMA PATENTS (DANIELE SAMA)

DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA S/NO SI

C.C.I.A.A. UFFICIO PROVINCIALE IND. COMM. ART. DI

MI 2001A = 000251 =

MILANO

codice

15

VERBALE DI DEPOSITO

NUMERO DI DOMANDA

MI 2001A 000251

Reg. A

L'anno

DUEMILAUNO

il giorno

OTTO

del mese di

FEBBRAIO

Il (I) richiedente (I) sopraindicato (I) ha (hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, corredata di n. 00 fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopraindicato.

I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIO ROGANTE

IL DEPOSITANTE

L'UFFICIALE ROGANTE

M. CORTONESI

RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE, DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

NUMERO DOMANDA

M12001A000251

REG. A

DATA DI DEPOSITO

08/01/2001 AF 2360/031

NUMERO BREVETTO

DATA DI RILASCIO

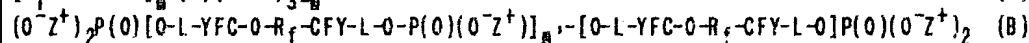
/ /

D. TITOLO

"TRATTAMENTO DI SUBSTRATI METALLICI CON COMPOSTI (PER)FLUOROPOLIETEREI"

L. RIASSUNTO

USO NEL TRATTAMENTO DI SUBSTRATI METALLICI E LORO LEGHE, DI COMPOSTI MONO- E BIFUNZIONALI (PER)FLUOROPOLIETEREI AVENTI LE SEGUENTI STRUTTURE:



IN CUI: $m' = 0-20$; $n = 0-8$; $q = 1-8$; L È UN GRUPPO ORGANICO SCELTO TRA $-CH_2-(OCH_2CH_2)_n-$, $-CO-NR'-(CH_2)_q-$,

CON $R' = H$ O ALCHILE C_1-C_4 ;

Z = H, METALLO ALCALINO O GRUPPO NR_4 CON $R = H$ O ALCHILE C_1-C_4 ;

Y = F, CF_3 ; $n = 1, 2, 3$, PREFERIBILMENTE 1, 2;

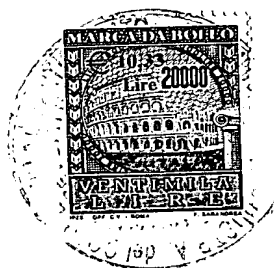
W È UN GRUPPO $-Si(R_1)_a(OR_2)_{3-a}$ CON $a = 0, 1, 2$, R_1 ED R_2 UGUALI O DIVERSI TRA DI LORO SONO GRUPPI ALCHILICI C_1-C_6 ,

EVENTUALMENTE CONTENENTI UNO O PIÙ O-ETEREI, GRUPPI ARILICI C_6-C_{10} , ALCHIL-

ARILI O ARILI-ALCHILI C_7-C_{12} ;

R_f È UNA CATENA PERFLUOROPOLIETERA COMPRENDENTE LE SEGUENTI UNITÀ: $(CFXO)$, (CF_2CF_2O) , $(CF_2CF_2CF_2O)$, $(CF_2CF_2CF_2CF_2O)$, $(CF_4R_5CF_2CF_2O)$, $(CF(CF_3)CF_2O)$, $(CF_2CF(CF_3)O)$.

M. DISEGNO



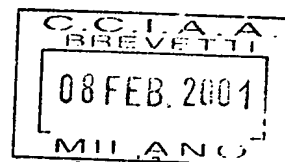


Descrizione dell'invenzione industriale a nome:

AUSIMONT S.p.A., di nazionalità italiana, con sede in Milano,

Piazzetta Maurilio Bossi, 3. **M2001A000251**

* * * * *



La presente invenzione riguarda l'uso di composti per il trattamento di substrati metallici o loro leghe per conferire proprietà anti-calcare.

In particolare, l'invenzione riguarda l'applicazione su superfici metalliche di specifici composti (per)fluoropolietere-ri in grado di conferire proprietà anti-calcare.

Il problema tecnico che si propone di risolvere la presente invenzione è quello di minimizzare la deposizione di calcare su superfici metalliche oppure di permettere una facile rimozione del calcare depositato su superfici metalliche, senza alterare sostanzialmente il rivestimento metallico e permettendo al metallo di svolgere la sua funzione con la massima efficienza, ad esempio nel caso degli scambiatori di calore. In pratica, le superfici metalliche trattate con i composti dell'invenzione, mantengono le proprietà anti-calcare nel tempo, anche dopo un numero elevato di cicli di deposizione e rimozione del calcare. Per facile rimozione del calcare si intende che quest'ultimo può essere rimosso con un semplice lavaggio effettuato con un flusso di acqua corrente a temperatura ambiente.

E' noto che nelle tubazioni interne degli scambiatori di

calore fluisce acqua calda, che tende a depositare calcare. Il calcare depositato sulla superficie metallica dei tubi tende a formare uno strato interno che con il tempo ostacola sempre maggiormente il flusso dell'acqua facendo aumentare le perdite di carico. Inoltre, il deposito di calcare limita fortemente lo scambio termico tra la fonte di calore esterna al tubo e l'acqua interna al tubo.

Per rimuovere il calcare depositato su superfici metalliche si utilizzano comunemente formulazioni commerciali acide diluite che permettono di sciogliere il calcare. Tale trattamento chimico presenta l'inconveniente di essere aggressivo verso le superfici metalliche stesse in quanto agisce da promotore di fenomeni di corrosione. Pertanto, dopo un numero limitato di questi trattamenti, l'apparecchiatura metallica deve essere sostituita. Inoltre, tale trattamento può essere utilizzato un numero limitato di volte in quanto in seguito alla corrosione si ha la formazione di particelle di ossidi metallici che vengono dilavati. Per esempio nel caso di scambiatori di calore o tubazioni, tale fenomeno comporta un inquinamento dei fluidi in circolo.

In alternativa, per eliminare il calcare depositato si possono utilizzare, quando l'apparato meccanico lo consente, sistemi abrasivi, quali ad esempio spazzole o sistemi di cattura per evitare la deposizione di sostanze solide all'interno di scambiatori di calore metallici.

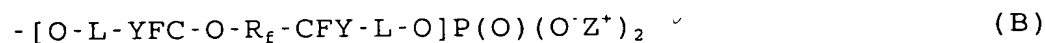
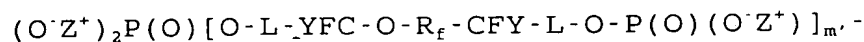
Nel brevetto US 4.489.776 sono descritti elementi meccanici per la pulizia di scambiatori di calore e per rimuovere le sostanze solide depositate all'interno dei tubi. Il sistema di pulizia è costituito da punti di cattura posti all'estremità dei tubi e da spazzole che si muovono all'interno dei tubi. Tale sistema di pulizia presenta lo svantaggio di comportare abrasione del metallo stesso ed inoltre di necessitare di una manutenzione periodica.

Il brevetto US 4.383.346 si riferisce ad elementi di pulizia che impiegano un'azione rotatoria per pulire l'interno di tubi di scambiatori di calore. Il sistema include un corpo di gomma a forma di cucchiaino ed uno strato abrasivo di elementi granulari fissati al corpo di gomma per mezzo di un film adesivo. Anche in questo caso, il sistema di pulizia presenta lo svantaggio di comportare abrasione del metallo stesso ed inoltre di necessitare di manutenzione periodica.

Era pertanto sentita l'esigenza di avere a disposizione un metodo per ottenere una facile rimozione del calcare depositato su superfici metalliche, senza avere gli inconvenienti sopra citati dei sistemi di pulizia impiegati nell'arte.

La Richiedente ha sorprendentemente ed inaspettatamente trovato che è possibile risolvere il problema tecnico sopra citato impiegando specifici composti perfluoropolieterei per conferire a substrati metallici e loro leghe proprietà anticalcare.

Costituisce pertanto un oggetto dell'invenzione l'uso nel trattamento di substrati metallici e loro leghe, di composti mono- e bifunzionali (per)fluoropolieterei aventi le seguenti strutture:



in cui:

m' è un intero da 0 a 20, preferibilmente da 0 a 4;

L è un gruppo organico scelto tra $-CH_2-(OCH_2CH_2)_n-$,

$-CO-NR'-(CH_2)_q-$, con $R' = H$ o alchile C_1-C_4 ;

$n = 0-8$, preferibilmente 1-3, $q = 1-8$, preferibilmente 1-3;

$Z = H$, metallo alcalino o gruppo NR_4 con $R = H$ o alchile C_1-C_4 ;

$Y = F, CF_3$;

$m = 1, 2, 3$, preferibilmente 1, 2;

W è un gruppo $-Si(R_1)_\alpha(OR_2)_{3-\alpha}$ con $\alpha = 0, 1, 2$, R_1 ed R_2 uguali o diversi tra di loro sono gruppi alchilici C_1-C_6 , eventualmente contenenti uno o più O eterei, gruppi arilici C_6-C_{10} , alchil-arili o arili-alchili C_7-C_{12} ;

R_f ha un peso molecolare medio numerico compreso tra 350 e 8.000, preferibilmente tra 500 e 3.000 e comprende unità ripetitive aventi almeno una delle seguenti strutture, disposte statisticamente nella catena:



$(\text{CFXO}), (\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}), (\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}), (\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}),$
 $(\text{CR}_4\text{R}_5\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}), (\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}), (\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}),$

dove

$X = \text{F}, \text{CF}_3;$

R_4 ed R_5 , uguali o diversi fra loro, sono scelti fra H, Cl, o perfluoroalchile da 1 a 4 atomi di carbonio.

In particolare Rf può avere una delle strutture seguenti:

1) $-(\text{CF}_2\text{O})_a-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_b-$

con a'/b' compreso tra 0,5 e 2, estremi inclusi, a' e b' essendo numeri interi tali da dare il peso molecolare sopra indicato;

2) $-(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_r-(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_b-(\text{CFXO})_t-$

con $r/b = 0,5-2,0$; $(r+b)/t$ è compreso fra 10-30,

b , r e t essendo interi tali da dare il peso molecolare sopra indicato, X ha il significato sopra indicato;

3) $-(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_{r'}-(\text{CFXO})_{t'}-$

t' potendo essere 0;

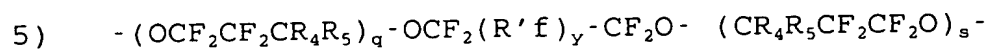
quando t' è diverso da 0 allora $r'/t' = 10-30$,

r' e t' essendo interi tali da dare il peso molecolare sopra indicato; X ha il significato sopra indicato;

4) $-(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3))_z-\text{OCF}_2(\text{R}'\text{f})_y-\text{CF}_2\text{O}-(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_z-$

dove z è un intero tale che il peso molecolare sia quello sopra indicato;

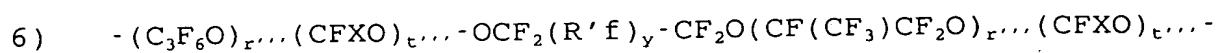
y è un intero compreso fra 0 e 1 ed $\text{R}'\text{f}$ è un gruppo fluoroalchilenico ad esempio a 1-4 atomi di carbonio;



in cui:

q ed s sono interi tali che il peso molecolare sia quello sopra indicato;

R_4 , R_5 , $\text{R}'\text{f}$, y hanno il significato sopra indicato;



dove $r'''/t''' = 10-30$,

r''' e t''' essendo interi tali da dare il peso molecolare sopra indicato;

$\text{R}'\text{f}$ e y aventi il significato sopra indicato.

Nelle formule sopra indicate:

$-(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})-$ può rappresentare unità di formula

$-(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})-$ e/o $-(\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})-$

Nelle strutture (A) e (C) in cui il composto perfluoropolietereo è monofunzionale, il terminale di R_f è di tipo T-O-, dove T è un gruppo (per)fluoroalchilico scelto tra: $-\text{CF}_3$, $-\text{C}_2\text{F}_5$, $-\text{C}_3\text{F}_7$, $-\text{CF}_2\text{Cl}$, $-\text{C}_2\text{F}_4\text{Cl}$, $-\text{C}_3\text{F}_6\text{Cl}$; opzionalmente uno o due atomi di F, preferibilmente uno, potendo essere sostituiti da H.

Si possono usare anche miscele binarie, ternarie e quaternarie dei composti (A), (B), (C) e (D) sopra indicati.

Preferibilmente si impiegano miscele dei composti (C) e (D).

I fluoropolieterei indicati sono ottenibili con i processi ben noti nell'arte, si vedano ad esempio i brevetti seguenti qui incorporati integralmente per riferimento: USP 3.665.041,

2.242.218, 3.715.378, e il brevetto europeo EP 239.123. I fluoropolieterei funzionalizzati con terminazione ossidrilica si ottengono ad esempio secondo i brevetti EP 148.482, USP 3.810.874.

La preparazione dei fosfati (per)fluoropolieterei mono-funzionali di struttura (A) può essere effettuata facendo reagire i corrispondenti (per)fluoroalchilenossidi idrossi-terminati con POCl_3 . Per ottenere il derivato monoestere ($m = 1$) è necessario utilizzare un rapporto molare POCl_3 /composto idrossi-terminato compreso tra 2/1 e 10/1, preferibilmente tra 6/1 e 8/1. La reazione viene condotta gocciolando lentamente il composto idrossi-terminato in POCl_3 , ad una temperatura tra 50 e 100°C, preferibilmente tra 70 e 80°C, eliminando i vapori di HCl in una trappola di KOH. L'eccesso di POCl_3 viene eliminato per distillazione mentre l'addotto formatosi viene idrolizzato tramite H_2O . La separazione del prodotto ottenuto avviene tramite estrazione con un opportuno solvente organico, quale ad esempio l'acetato di etile. Dalla fase organica si separa il prodotto di struttura (A) con $m = 1$ secondo tecniche note, per esempio evaporazione del solvente.

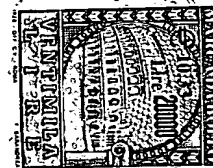
Per ottenere il derivato biestere ($m = 2$) di formula (A) si procede come nel caso del monoestere con la differenza che dopo l'eliminazione del POCl_3 , l'addotto di reazione viene ulteriormente fatto reagire con una quantità equimolare di composto idrossi-terminato. Successivamente si effettua l'i-

drolisi e si procede come sopra descritto.

Per ottenere il derivato triestere ($m = 3$) di formula (A) si procede come nel caso del monoestere con la differenza che dopo l'eliminazione del POCl_3 , l'addotto di reazione viene ulteriormente fatto reagire con una quantità bimolare di composto idrossi-terminato. Successivamente si effettua l'idrolisi e si procede come sopra descritto.

La preparazione dei fosfati (per)fluoropolieterei bifunzionali di struttura (B) può essere effettuata facendo reagire i corrispondenti (per)fluoroalchilenossidi di-idrossi-terminati con POCl_3 . Per ottenere il derivato con $m' = 0$, è necessario utilizzare un rapporto molare POCl_3 /composto di-idrossi-terminato compreso tra 4/1 e 20/1, preferibilmente tra 12/1 e 16/1. La reazione viene condotta gocciolando lentamente il composto idrossi-terminato in POCl_3 , ad una temperatura tra 50 e 100°C , preferibilmente tra 70 e 80°C , eliminando i vapori di HCl in una trappola di KOH . L'eccesso di POCl_3 viene eliminato per distillazione mentre l'addotto formatosi viene idrolizzato tramite H_2O . La separazione del prodotto (B) con $m' = 0$ avviene tramite estrazione con un opportuno solvente organico, quale ad esempio l'acetato di etile. Dalla fase organica si separa il prodotto secondo tecniche note, per esempio evaporazione del solvente.

Per ottenere il prodotto di struttura (B) con $m' > 0$, si procede come nel caso $m' = 0$ con la differenza che dopo l'eli-



minazione del POCl_3 , l'addotto di reazione viene ulteriormente fatto reagire con quantità variabili di composto di-idrossi-terminato. Successivamente si effettua l'idrolisi e si attua la procedura sopra descritta.

I silani (per)fluoropolieterei di struttura (C) e (D) sono prodotti noti, e possono essere preparati secondo quanto descritto ad esempio nei brevetti US 4.094.911, US 4.818.619.

La Richiedente ha sorprendentemente trovato che impiegando i composti (per)fluoropolieterei dell'invenzione per il trattamento dei metalli o loro leghe, si ottiene un rivestimento con ottime proprietà anti-calcare, cioè il calcare presente in un flusso di acqua corrente non riesce ad aderire sulle superfici metalliche quando esse sono trattate con i composti perfluoropolieterei dell'invenzione. Anche nel caso di deposito calcareo proveniente da acqua stagnante, il calcare risulta facilmente rimovibile dalla superficie metallica impiegando semplicemente un flusso di acqua. L'invenzione consente di evitare l'utilizzo di sistemi abrasivi, quali spazzole, e di sistemi chimici quali soluzioni acide che possono portare a fenomeni di corrosione della superficie metallica.

I silani perfluoropolieterei di struttura (C) e (D) sono applicati da formulazioni a solvente, da miscele solvente-acqua o da formulazioni prevalentemente acquose. I solventi possono essere polari, ad esempio alcoli e glicoli, solventi fluorurati, ad esempio perfluoropolieterei, idroperfluoropo-

lieterei e perfluorocarburici, o solventi idrocarburici. La concentrazione dei silani perfluoropolieterei presenti nella formulazione trattante può essere compresa nell'intervallo 0,01-15% in peso, preferibilmente nell'intervallo 0,1-5% in peso. Nella formulazione trattante può essere presente anche un catalizzatore di idrolisi, quale un acido o una base in un rapporto in peso variabile da 1/10 a 1/1 con il silano perfluoropolietereo, preferibilmente compreso tra 1/4 e 1/1. Come acidi si possono utilizzare i fosfati perfluoropolieterei, ad esempio i composti di struttura (A) e (B), od altri acidi quali ad esempio l'acido acetico. In ogni caso è preferito utilizzare come catalizzatori acidi, quelli aventi un pK_a confrontabile con quello dell'acido acetico per evitare l'attacco chimico sul metallo. Come basi possono essere impiegate ammoniaca e ammine alifatiche o aromatiche. Può essere introdotta all'interno della formulazione di trattamento una quantità d'acqua tale da favorire le reazioni di idrolisi e la condensazione dei silani perfluoropolieterei.

Il trattamento può avvenire utilizzando le usuali tecniche applicative quali ad esempio dipping, spin-coating, spraying, padding e brushing. Dopo l'applicazione della formulazione trattante contenente i silani perfluoropolieterei di struttura (C) e (D) può seguire un trattamento termico della superficie ad una temperatura compresa tra 60-250°C, preferibilmente tra 80-200°C per un tempo compreso tra alcuni minuti

e 180 minuti, preferibilmente tra 10 e 30 minuti. Tale trattamento termico consente una rapida evaporazione del solvente e facilita l'ulteriore policondensazione dei silani perfluoropolieterei. Nel caso in cui si voglia evitare il trattamento termico è generalmente necessaria la presenza di un catalizzatore acido o basico nella formulazione di trattamento. Inoltre in questo caso, è necessario attendere almeno 24 ore per ottenere la reticolazione dei composti (C) e (D) dell'invenzione.

I fosfati perfluoropolieterei di struttura (A) e (B) sono applicati da formulazioni acquose oppure da formulazioni a solvente polare. I fosfati PFPE di struttura (A) e (B) possono essere utilizzati sia sotto forma di acidi sia come sali, ad esempio di ammonio. La formulazione contiene una quantità in peso di fosfato perfluoropolietereo compresa tra 0,1-10% in peso, preferibilmente tra 0,5-5%. In questo caso non è necessario alcun trattamento termico, a meno che non si voglia velocizzare l'evaporazione del solvente e/o dell'acqua.

Esempi applicativi di tali trattamenti anti-calcare sono negli scambiatori di calore, cioè nelle tubazioni interne degli scambiatori dove fluisce acqua calda, che tende a depositare calcare. Come detto, il calcare tende a formare uno strato interno che può ostacolare parzialmente il passaggio dell'acqua facendo aumentare le perdite di carico ed inoltre limita fortemente lo scambio termico tra la fonte di calore esterna al tubo e l'acqua interna al tubo.

Altri substrati metallici ai quali possono essere applicati i composti perfluoropolieterei dell'invenzione per conferire proprietà anti-calcare, sono le tubazioni interne degli acquedotti, la parte metallica contenente l'acqua delle macchine da caffè, le piastre dei ferri da stiro e le parti metalliche di rubinetti, docce e lavelli.

Come detto, i composti dell'invenzione minimizzano la deposizione di calcare su superfici metalliche oppure consentono una facile rimozione del calcare depositato su superfici metalliche, senza alterare sostanzialmente il rivestimento protettivo. In pratica, le superfici metalliche trattate con i composti dell'invenzione mantengono le proprietà anti-calcare nel tempo, anche dopo un numero elevato di cicli di deposizione e rimozione. Dal punto di vista industriale pertanto i composti dell'invenzione si possono utilizzare per trattare le parti interne degli scambiatori in cui circola acqua corrente in continuo senza avere alcun deposito di calcare sulle superfici degli scambiatori. Questo rappresenta un notevole vantaggio in quanto gli scambiatori mantengono inalterata la loro efficienza di scambio.

Inoltre, è stato trovato dalla Richiedente che i composti dell'invenzione, preferibilmente quelli di struttura (C) e (D), possono essere impiegati per ottenere rivestimenti sottili su substrati metallici aventi proprietà anti-corrosive. Esempi applicativi sono in particolare nel trattamento di su-



perfici metalliche aventi basso punto di fusione in alternati-
va a rivestimenti a base di PTFE. Infatti i rivestimenti a
base di PTFE sono effettuati a temperature molto alte alle
quali i metalli tendono facilmente a deformarsi. Con i compo-
sti dell'invenzione, questi inconvenienti non si verificano in
quanto i trattamenti sono effettuati a temperature molto più
basse, e dell'ordine massimo di 150°-200°C nel caso di retico-
lazione dei composti (C) e (D) mediante trattamento termico.
Un esempio di trattamento anti-corrosivo è quello che si può
effettuare sulle parti metalliche di celle galvaniche, ad e-
sempio gli elettrodi. E' stato osservato che il trattamento
con i composti dell'invenzione (C) e (D) può essere effettuato
in strati molto sottili rispetto ai prodotti convenzionalmente
impiegati. Nel caso delle celle galvaniche, non si verifica
una sostanziale modifica dell'efficienza della cella galvanica
rispetto al caso di materiali non trattati.

La presente invenzione verrà meglio illustrata dai se-
guenti esempi, i quali hanno funzione puramente indicativa ma
non limitativa della portata dell'invenzione stessa.

ESEMPI

Caratterizzazione

Come substrato metallico si utilizzano piastrine di rame
aventi dimensioni 50x50 mm.

Le piastrine di rame prima del trattamento con i composti
fluorurati dell'invenzione vengono sottoposte a decappaggio

utilizzando una soluzione di acido cloridrico al 5% in peso. In seguito, si eseguono lavaggi con solventi, come ad esempio etanolo, esano, al fine di eliminare le impurezze dalla superficie metallica.

Le piastrine vengono immerse per circa 3 ore in una soluzione satura di bicarbonato di calcio portata alla temperatura di ebollizione. Si ha formazione di carbonato di calcio (calcare) che tende a depositarsi sulle piastrine di rame. Si osserva visivamente la formazione di un deposito bianco sul metallo. La presenza del calcare in superficie è evidenziata da un abbassamento dei valori di angolo di contatto.

Negli esempi seguenti, l'eliminazione del calcare è stata effettuata per semplice lavaggio dei campioni trattati con acqua corrente. In seguito i campioni vengono asciugati in stufa alla temperatura di 100° per alcuni minuti.

La rimozione del deposito calcareo dalla piastrina di rame viene evidenziata dal ritorno ad un elevato valore dell'angolo di contatto verso acqua, tipico della presenza in superficie di composti fluorurati.

Misura dell'angolo di contatto

Per valutare l'adesione della formulazione applicata alla piastrina di rame e l'eventuale deposizione/rimozione di calcare dalla piastrina di rame si effettuano misure di angolo di contatto statico verso acqua, mediante lo strumento G10 (KRUS) alla temperatura di 20°C.

E' noto che la presenza sulla superficie metallica di composti fluorurati è indicata da elevati valori di angolo di contatto (superiori a 100°). Pertanto, la presenza di calcare sulla superficie metallica è indicata da un notevole abbassamento dei valori dell'angolo di contatto.

Per ogni esempio, sono indicati 3 valori $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ relativi all'angolo di contatto statico, aventi il seguente significato:

θ_1 = valore dell'angolo di contatto prima della deposizione del calcare sulla piastrina di rame;

θ_2 = valore dell'angolo di contatto dopo la deposizione del calcare sulla piastrina di rame;

θ_3 = valore dell'angolo di contatto dopo il lavaggio con acqua corrente della piastrina di rame;

Metodo di valutazione della corrosione

Si utilizzano come substrato metallico piastrine di rame aventi dimensioni 50x50 mm.

Le piastrine di rame prima del trattamento con i composti dell'invenzione vengono decappate con acido cloridrico al 5% in peso. Successivamente si esegue il lavaggio delle piastrine come sopra descritto per eliminare eventuali impurezze dalla superficie metallica.

Dopo asciugatura in stufa a temperatura di circa 100°C per 10 minuti, le piastrine vengono trattate con i composti dell'invenzione.

Dopo il trattamento, le piastrine sono poste a contatto con aria avente un elevato grado di umidità (umidità relativa = 80%) per un tempo pari a 24 ore ed 1 mese.

Viene quindi valutato l'aspetto delle piastrine ed il grado di corrosione residuo viene misurato secondo la norma ASTM Copper Strip Corrosion Standards (ASTM metodo D130/IP154).

Esempio 1 (di confronto)

Rame non trattato

Una piastrina di rame di dimensione 50x50 mm viene immersa nella soluzione di bicarbonato di calcio sopra indicata senza effettuare alcun pre-trattamento con i composti dell'invenzione.

I valori relativi all'angolo di contatto sono mostrati in Tabella 1. Il valore θ , mostra che il calcare una volta depositato non viene rimosso con un semplice lavaggio con acqua.

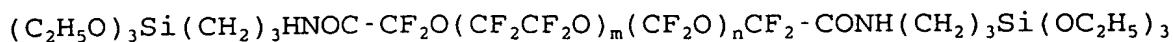
Esempio 2

Una piastrina di rame di dimensione 50x50 mm viene trattata tramite dipping ad una velocità di immersione pari a 0,526 mm/sec. con 30 ml di una formulazione costituita da:

- 1% in peso rispetto al peso totale della formulazione di una miscela di silani perfluoropolieterei di struttura (C) e (D) in rapporto ponderale 3/1:

$\text{Cl}(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_p\text{CF}_2\text{-CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, in cui $p = 2-5$





in cui $n = 2-4$, $m = 2-6$ (D)

- 94% in peso di alcol isopropilico;
- 4% in peso di acqua;
- 1% in peso di acido acetico come catalizzatore di idrolisi.

Il campione di rame viene lasciato immerso nella formulazione per 10 minuti e successivamente sottoposto al seguente trattamento termico in due fasi:

- 1) riscaldamento a $65^\circ C$ per 40 minuti;
- 2) riscaldamento a $160^\circ C$ per 12 minuti.

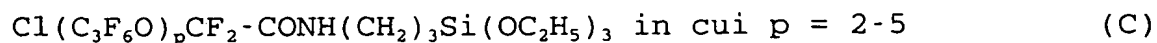
Dopo il trattamento con i composti fluorurati dell'invenzione, la piastrina di rame viene immersa nella soluzione di bicarbonato di calcio sopra indicata.

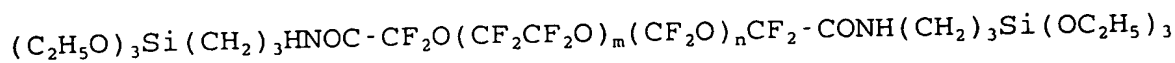
I valori relativi all'angolo di contatto sono mostrati in Tabella 1. Il valore $\theta_3 = \theta_1$ dimostra che il calcare una volta depositato viene efficacemente rimosso mediante un semplice lavaggio con acqua.

Esempio 3

Una piastrina di rame di dimensione 50x50 mm viene trattata tramite dipping ad una velocità di immersione pari a 0,526 mm/sec. con 30 ml di una formulazione costituita da:

- 5% in peso rispetto al peso totale della formulazione di una miscela dei silani perfluoropolieterei di struttura (C) e (D) in rapporto ponderale 3/1:





in cui $n = 2-4$, $m = 2-6$ (D)

- 70% in peso di alcol isopropilico;
- 20% in peso di acqua;
- 5% in peso di acido acetico come catalizzatore di idrolisi.

Il campione di rame viene lasciato immerso nella formulazione per 10 minuti e successivamente sottoposto al seguente trattamento termico in due fasi:

- 1) riscaldamento a $65^\circ C$ per 40 minuti;
- 2) riscaldamento a $160^\circ C$ per 12 minuti.

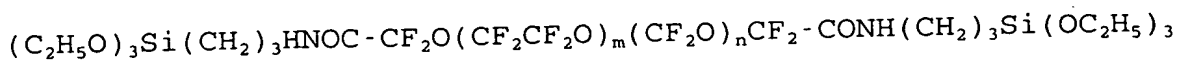
Dopo il trattamento, la piastrina di rame viene immersa nella soluzione di bicarbonato di calcio sopra indicata.

I valori relativi all'angolo di contatto sono mostrati in Tabella 1. Il valore $\theta_3 = \theta_1$ dimostra che il calcare una volta depositato viene efficacemente rimosso mediante un semplice lavaggio con acqua.

Esempio 4

Una piastrina di rame di dimensione 50x50 mm viene trattata tramite dipping ad una velocità di immersione pari a 0,526 mm/sec. con 30 ml di una formulazione costituita da:

- 5% in peso rispetto al peso totale della formulazione di un silano perfluoropolietereo di struttura (D):



in cui $n = 2-4$, $m = 2-6$ (D)

- 75% in peso di alcol isopropilico;

- 19% in peso di acqua;
- 1% in peso di acido acetico come catalizzatore di idrolisi.

Il campione di rame viene lasciato immerso nella formulazione per 10 minuti e successivamente sottoposto al seguente trattamento termico in due fasi:

- 1) riscaldamento a 65°C per 40 minuti;
- 2) riscaldamento a 160°C per 12 minuti.

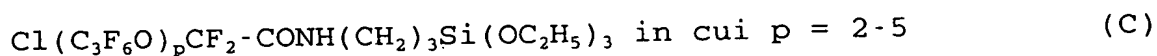
Dopo il trattamento con i composti fluorurati dell'invenzione, la piastrina di rame viene immersa nella soluzione di bicarbonato di calcio sopra indicata.

I valori relativi all'angolo di contatto sono mostrati in Tabella 1. Il valore $\theta_3 \sim \theta_1$ dimostra che il calcare una volta depositato viene efficacemente rimosso mediante un semplice lavaggio con acqua.

Esempio 5

Una piastrina di rame di dimensione 50x50 mm viene trattata tramite dipping ad una velocità di immersione pari a 0,526 mm/sec. con 30 ml di una formulazione costituita da:

- 5% in peso rispetto al peso totale della formulazione di un silano perfluoropolietereo di struttura (C):



- 65% in peso di alcol isopropilico;
- 29% in peso di acqua;
- 1% in peso di acido acetico come catalizzatore di idrolisi.

Il campione di rame viene lasciato immerso nella formula-

zione per 10 minuti e successivamente sottoposto al seguente trattamento termico in due fasi:

- 1) riscaldamento a 65°C per 40 minuti;
- 2) riscaldamento a 160°C per 12 minuti.

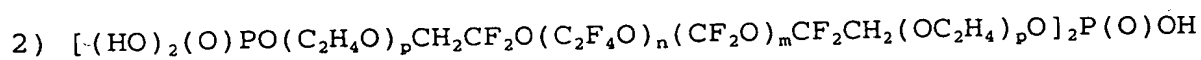
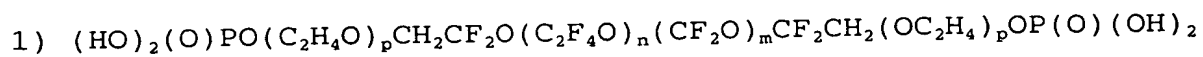
Dopo il trattamento con i composti fluorurati dell'invenzione, la piastrina di rame viene immersa nella soluzione di bicarbonato di calcio sopra indicata.

I valori relativi all'angolo di contatto sono mostrati in Tabella 1. Il valore $\theta_3 \sim \theta_1$ dimostra che il calcare una volta depositato viene efficacemente rimosso mediante un semplice lavaggio con acqua.

Esempio 6

Una piastrina di rame di dimensione 50x50 mm viene trattata tramite dipping ad una velocità di immersione pari a 0,526 mm/sec. con 30 ml di una formulazione costituita da:

- 1% in peso rispetto al peso totale della formulazione di un fosfato perfluoropolietereo (PFPE) bifunzionale che è una miscela della strutture sotto riportate:



in cui $p = 1-4$, $n = 2-4$, $m = 2-6$

dove il composto 1) rappresenta il 90% in moli ed il composto

2) il 10% in moli;

- 10% in peso di alcol isopropilico;

- 89% in peso di acqua.



Il campione di rame viene lasciato immerso nella formulazione per 10 minuti e successivamente sottoposto a riscaldamento alla temperatura di 160°C per 12 minuti.

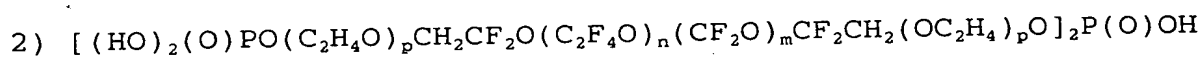
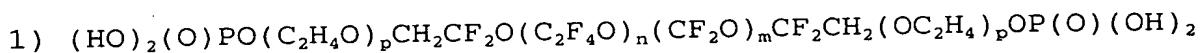
Dopo il trattamento con i composti fluorurati dell'invenzione, la piastrina di rame viene immersa nella soluzione di bicarbonato di calcio sopra indicata.

I valori relativi all'angolo di contatto sono mostrati in Tabella 1. Il valore $\theta_3 \sim \theta_1$ dimostra che il calcare una volta depositato viene efficacemente rimosso mediante un semplice lavaggio con acqua.

Esempio 7

Una piastrina di rame di dimensione 50x50 mm viene trattata tramite dipping ad una velocità di immersione pari a 0,526 mm/sec. con 30 ml di una formulazione costituita da:

- 5% in peso rispetto al peso totale della formulazione di un fosfato perfluoropolietereo (PFPE) bifunzionale che è una miscela della strutture sotto riportate:



in cui $p = 1-4$, $n = 2-4$, $m = 2-6$

dove il composto 1) rappresenta il 90% in moli ed il composto 2) il 10% in moli;

- 70% in peso di alcol isopropilico;

- 25% in peso di acqua.

Il campione di rame viene lasciato immerso nella formula-

zione per 10 minuti e successivamente sottoposto a riscaldamento alla temperatura di 160°C per 12 minuti.

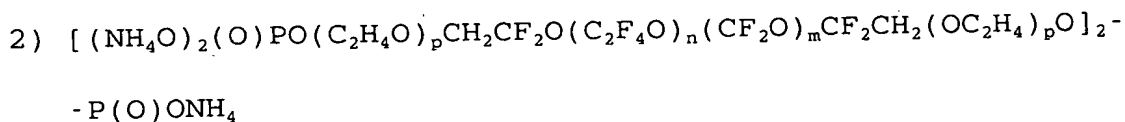
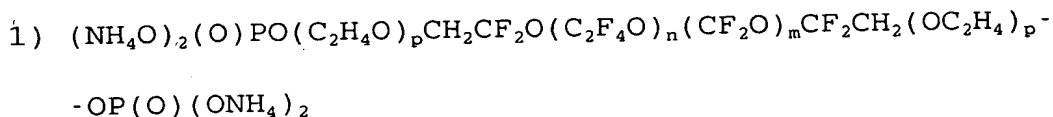
Dopo il trattamento con i composti fluorurati dell'invenzione, la piastrina di rame viene immersa nella soluzione di bicarbonato di calcio sopra indicata.

I valori relativi all'angolo di contatto sono mostrati in Tabella 1. Il valore $\theta_3 \sim \theta_1$ dimostra che il calcare una volta depositato viene efficacemente rimosso mediante un semplice lavaggio con acqua.

Esempio 8

Una piastrina di rame di dimensione 50x50 mm viene trattata tramite dipping ad una velocità di immersione pari a 0,526 mm/sec. con 30 ml di una formulazione costituita da:

- 3,3% in peso rispetto al peso totale della formulazione di un sale di ammonio di fosfato perfluoropolietereo (PFPE) bifunzionale che è una miscela della strutture sotto riportate:



in cui $p = 1-4$, $n = 2-4$, $m = 2-6$

dove il composto 1) rappresenta il 90% in moli ed il composto

2) il 10% in moli;

- 96,7% in peso di acqua.

Il campione di rame viene lasciato immerso nella formula-

zione per 10 minuti e successivamente sottoposto a riscaldamento alla temperatura di 160°C per 12 minuti.

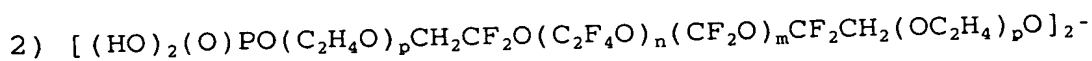
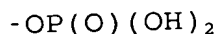
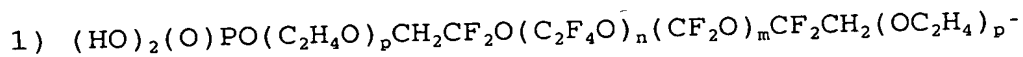
Dopo il trattamento con i composti fluorurati dell'invenzione, la piastrina di rame viene immersa nella soluzione di bicarbonato di calcio sopra indicata.

I valori relativi all'angolo di contatto sono mostrati in Tabella 1. Il valore $\theta_3 \sim \theta_1$ dimostra che il calcare una volta depositato viene efficacemente rimosso mediante un semplice lavaggio con acqua.

Esempio 9

Una piastrina di rame di dimensione 50x50 mm viene trattata tramite dipping ad una velocità di immersione pari a 0,526 mm/sec. con 30 ml di una formulazione costituita da:

- 1% in peso rispetto al peso totale della formulazione di un fosfato perfluoropolietereo (PFPE) bifunzionale che è una miscela della strutture sotto riportate:



in cui $p = 1-4$, $n = 2-4$, $m = 2-6$

dove il composto 1) rappresenta il 60% in moli ed il composto

2) il 40% in moli;

- 99% in peso di alcol isopropilico.

Il campione di rame viene lasciato immerso nella formula-

zione per 10 minuti e successivamente sottoposto a riscaldamento alla temperatura di 160°C per 12 minuti.

Dopo il trattamento con i composti fluorurati dell'invenzione, la piastrina di rame viene immersa nella soluzione di bicarbonato di calcio sopra indicata.

I valori relativi all'angolo di contatto sono mostrati in Tabella 1. Il valore $\theta_3 \sim \theta_1$ dimostra che il calcare una volta depositato viene efficacemente rimosso mediante un semplice lavaggio con acqua.

TABELLA 1

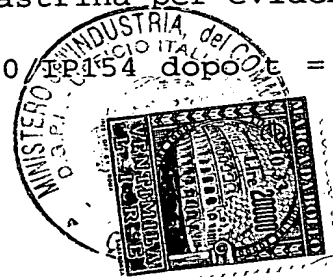
	θ_1	θ_2	θ_3
Esempio 1 (Cfr)	78°	40°	54°
Esempio 2	110°	80°	110°
Esempio 3	110°	92°	110°
Esempio 4	103°	70°	100°
Esempio 5	112°	75°	110°
Esempio 6	113°	60°	109°
Esempio 7	115°	90°	110°
Esempio 8	116°	68°	110°
Esempio 9	104°	70°	100°

Esempio 10 (di confronto)

Rame non trattato

Dopo il lavaggio sopra descritto per eliminare eventuali impurezze, le piastrine di rame sono poste a contatto con aria avente un elevato grado di umidità (umidità relativa = 80%).

Si procede alla valutazione visiva della piastrina per evidenziare corrosione secondo la norma ASTM D130/EP154 dopo $t = 1$



giorno e $t = 1$ mese. I risultati sono riportati in Tabella 2.

Esempio 11

Una piastrina di rame avente dimensioni 50x50 mm viene trattata tramite dipping dipping ad una velocità di immersione pari a 0,526 mm/sec. con 30 ml di una formulazione costituita da:

- 1% in peso rispetto al peso totale della formulazione di una miscela di silani perfluoropolieterei di struttura (C) e (D) in rapporto ponderale 3/1:

$\text{Cl}(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_p\text{CF}_2\text{-CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ in cui $p = 2-5$ (C)

$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{HNOC-CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m(\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}_2\text{-CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$

in cui $n = 2-4$, $m = 2-6$ (D)

- 94% in peso di alcol isopropilico;
- 4% in peso di acqua;
- 1% in peso di acido acetico come catalizzatore di idrolisi.

Il campione di rame viene lasciato immerso nella formulazione per 10 minuti e successivamente sottoposto al seguente trattamento termico in due fasi:

- 1) riscaldamento a 65°C per 40 minuti;
- 2) riscaldamento a 160°C per 12 minuti.

Dopo trattamento con i composti perfluoropolieterei dell'invenzione, le piastrine di rame sono poste a contatto con aria avente un elevato grado di umidità (umidità relativa = 80%).

Si procede alla valutazione visiva della piastrina per

evidenziare corrosione secondo la norma ASTM sopra descritta dopo 24 ore e dopo 1 mese. I risultati sono riportati in Tabella 2.

Esempio 12

Una piastrina di rame avente dimensioni 50x50 mm viene trattata tramite dipping ad una velocità di immersione pari a 0,526 mm/sec. con 30 ml di una formulazione costituita da:

- 5% in peso rispetto al peso totale della formulazione di una miscela dei silani perfluoropolieterei di struttura (C) e (D) in rapporto ponderale 3/1:

$\text{Cl}(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_p\text{CF}_2\text{-CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ in cui $p = 2-5$ (C)

$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{HNOC-CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_m(\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}_2\text{-CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$

in cui $n = 2-4$, $m = 2-6$ (D)

- 70% in peso di alcol isopropilico;
- 20% in peso di acqua;
- 5% in peso di acido acetico come catalizzatore di idrolisi.

Il campione di rame viene lasciato immerso nella formulazione per 10 minuti e successivamente sottoposto al seguente trattamento termico in due fasi:

- 1) riscaldamento a 65°C per 40 minuti;
- 2) riscaldamento a 160°C per 12 minuti.

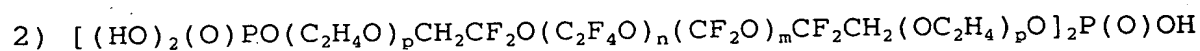
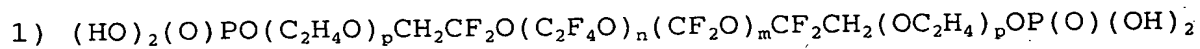
Dopo trattamento con i composti perfluoropolieterei dell'invenzione, le piastrine di rame sono poste a contatto con aria avente un elevato grado di umidità (umidità relativa = 80%).

Si procede alla valutazione visiva della piastrina per evidenziare corrosione secondo la norma ASTM sopra descritta dopo 24 ore e dopo 1 mese. I risultati sono riportati in Tabella 2.

Esempio 13

Una piastrina di rame avente dimensioni 50x50 mm viene trattata tramite dipping ad una velocità di immersione pari a 0,526 mm/sec. con 30 ml di una formulazione costituita da:

- 1% in peso rispetto al peso totale della formulazione di un fosfato perfluoropolietereo (PFPE) bifunzionale che è una miscela della strutture sotto riportate:



in cui $p = 1-4$, $n = 2-4$, $m = 2-6$

dove il composto 1) rappresenta il 90% in moli ed il composto 2) il 10% in moli;

- 10% in peso di alcol isopropilico;
- 89% in peso di acqua.

Il campione di rame viene lasciato immerso nella formulazione per 10 minuti e successivamente sottoposto a riscaldamento alla temperatura di 160°C per 12 minuti.

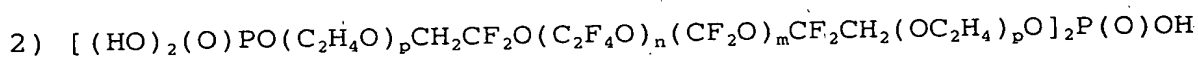
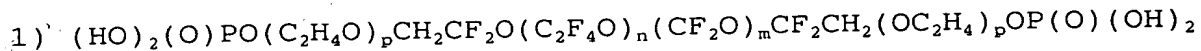
Dopo trattamento con i composti perfluoropolieterei dell'invenzione, le piastrine di rame sono poste a contatto con aria avente un elevato grado di umidità (umidità relativa = 80%).

Si procede alla valutazione visiva della piastrina per evidenziare corrosione secondo la norma ASTM sopra descritta dopo 24 ore e dopo 1 mese. I risultati sono riportati in Tabella 2.

Esempio 14

Una piastrina di rame avente dimensioni 50x50 mm viene trattata tramite dipping ad una velocità di immersione pari a 0,526 mm/sec. con 30 ml di una formulazione costituita da:

- 5% in peso rispetto al peso totale della formulazione di un fosfato perfluoropolietereo (PFPE) bifunzionale che è una miscela della strutture sotto riportate:



in cui $p = 1-4$, $n = 2-4$, $m = 2-6$

dove il composto 1) rappresenta il 90% in moli ed il composto

2) il 10% in moli;

- 70% in peso di alcol isopropilico;

- 25% in peso di acqua.

Il campione di rame viene lasciato immerso nella formulazione per 10 minuti e successivamente sottoposto a riscaldamento alla temperatura di 160°C per 12 minuti.

Dopo trattamento con i composti perfluoropolieterei dell'invenzione, le piastrine di rame sono poste a contatto con aria avente un elevato grado di umidità (umidità relativa = 80%).



Si procede alla valutazione visiva della piastrina per evidenziare corrosione secondo la norma ASTM sopra descritta dopo 24 ore e dopo 1 mese. I risultati sono riportati in Tabella 2.

Esempio 15

L'esempio 11 è stato ripetuto con la variante che la piastrina di rame prima di essere posta a contatto con aria umida, viene immersa in una soluzione di acido cloridrico al 5% in peso per circa un'ora. Si osserva che questa ulteriore fase corrosiva non modifica i risultati ottenuti nell'esempio 11.

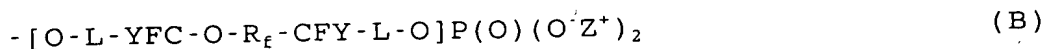
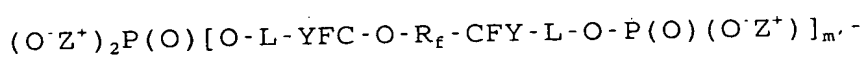
TABELLA 2

	dopo 24 ore	dopo 1 mese
Esempio 10 (Cfr.)	3b	4a
Esempio 11	1b	2a
Esempio 12	0	1a
Esempio 13	2a	3b
Esempio 14	2a	3b
Esempio 15	1b	2a

0 = nessuna variazione
 1b = leggera corrosione
 2a = moderata corrosione
 3b = forte corrosione
 4a = corrosione totale

RIVENDICAZIONI

1. Uso nel trattamento di substrati metallici e loro leghe, di composti mono- e bifunzionali (per)fluoropolieterei aventi le seguenti strutture:



in cui:

m' è un intero da 0 a 20, preferibilmente da 0 a 4;

L è un gruppo organico scelto tra $-CH_2-(OCH_2CH_2)_n-$,

$-CO-NR'-(CH_2)_q-$, con $R' = H$ o alchile C_1-C_4 ;

$n = 0-8$, preferibilmente 1-3, $q = 1-8$, preferibilmente 1-3;

$Z = H$, metallo alcalino o gruppo NR_4 con $R = H$ o alchile C_1-C_4 ; $Y = F, CF_3$;

$m = 1, 2, 3$, preferibilmente 1, 2;

W è un gruppo $-Si(R_1)_\alpha(OR_2)_{3-\alpha}$ con $\alpha = 0, 1, 2$, R_1 ed R_2 uguali o diversi tra di loro sono gruppi alchilici C_1-C_6 , eventualmente contenenti uno o più O eterei, gruppi arilici C_6-C_{10} , alchil-arili o arili-alchili C_7-C_{12} ;

R_f ha un peso molecolare medio numerico compreso tra 350 e 8.000, preferibilmente tra 500 e 3.000 e comprende unità ripetitive aventi almeno una delle seguenti strutture,



disposte statisticamente nella catena:

(CFXO) , $(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})$, $(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})$, $(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})$,

$(\text{CR}_4\text{R}_5\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})$, $(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})$, $(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})$,

dove:

$X = \text{F}, \text{CF}_3$;

R_4 ed R_5 , uguali o diversi fra loro, sono scelti fra H, Cl, o perfluoroalchile da 1 a 4 atomi di carbonio.

2. Uso nel trattamento di substrati metallici secondo la rivendicazione 1 in cui Rf è scelto tra le seguenti strutture:

1) $-(\text{CF}_2\text{O})_a-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{b'}$

con a'/b' compreso tra 0,5 e 2, estremi inclusi, a' e b' essendo numeri interi tali da dare il peso molecolare sopra indicato;

2) $-(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_r-(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_b-(\text{CFXO})_t$

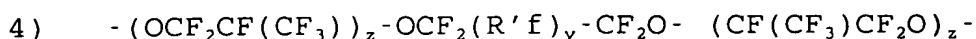
con $r/b = 0,5-2,0$; $(r+b)/t$ è compreso fra 10-30, b , r e t essendo interi tali da dare il peso molecolare sopra indicato, X ha il significato sopra indicato;

3) $-(\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_{r'}-(\text{CFXO})_{t'}$

t' potendo essere 0;

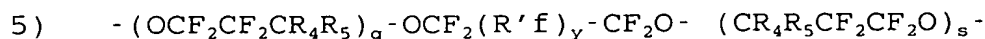
quando t' è diverso da 0 allora $r'/t' = 10-30$,

r' e t' essendo interi tali da dare il peso molecolare sopra indicato; X ha il significato sopra indicato;



dove z è un intero tale che il peso molecolare sia quello sopra indicato;

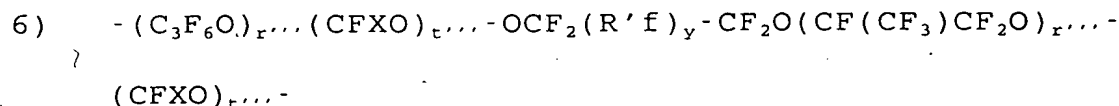
y è un intero compreso fra 0 e 1 ed $\text{R}'\text{f}$ è un gruppo fluoroalchilenico ad esempio a 1-4 atomi di carbonio;



in cui:

q ed s sono interi tali che il peso molecolare sia quello sopra indicato;

R_4 , R_5 , $\text{R}'\text{f}$, y hanno il significato sopra indicato;

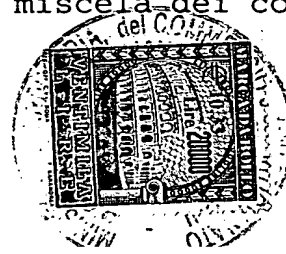


dove $r'''/t''' = 10-30$,

r''' e t''' essendo interi tali da dare il peso molecolare sopra indicato;

$\text{R}'\text{f}$ e y aventi il significato sopra indicato.

3. Uso nel trattamento di substrati metallici secondo le rivendicazioni 1-2 in cui nei composti di struttura (A) e (C), il terminale di R_f è di tipo T-O-, dove T è un gruppo (per)fluoroalchilico scelto tra: $-\text{CF}_3$, $-\text{C}_2\text{F}_5$, $-\text{C}_3\text{F}_7$, $-\text{CF}_2\text{Cl}$, $-\text{C}_2\text{F}_4\text{Cl}$, $-\text{C}_3\text{F}_6\text{Cl}$; opzionalmente uno o due atomi di F, preferibilmente uno, potendo essere sostituiti da H.
4. Uso nel trattamento di substrati metallici secondo le rivendicazioni 1-3 in cui si impiega una miscela dei com-



posti (C) e (D).

5. Uso nel trattamento di substrati metallici secondo le rivendicazioni 1-4 in cui il trattamento avviene tramite dipping, spin-coating, spraying, padding o brushing.
6. Uso nel trattamento di substrati metallici secondo le rivendicazioni 1-5 in cui i composti perfluoropolieterei di struttura (C) e (D) sono applicati da formulazioni a solvente, da miscele solvente-acqua o da formulazioni prevalentemente acquose.
7. Uso nel trattamento di substrati metallici secondo la rivendicazione 6, in cui la concentrazione dei composti perfluoropolieterei di struttura (C) e (D) nella formulazione è compresa tra 0,01 e 15% in peso, preferibilmente tra 0,1 e 5% in peso.
8. Uso nel trattamento di substrati metallici secondo le rivendicazioni 1-5, in cui i composti perfluoropolieterei di struttura (A) e (B) sono applicati da formulazioni acquose oppure da formulazioni a solvente polare.
9. Uso nel trattamento di substrati metallici secondo la rivendicazione 8, in cui la formulazione contiene una quantità in peso di composto perfluoropolietereo di struttura (A) e (B) compresa tra 0,1-10% in peso, preferibilmente tra 0,5 e 5%.
10. Uso nel trattamento di substrati metallici e loro leghe per impartire proprietà anti-corrosive dei composti mono-

e bifunzionali (per)fluoropolieterei delle rivendicazioni
1-9.

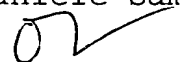
11. Uso secondo la rivendicazione 10 in cui i composti per-
fluoropolieterei hanno struttura (C) e (D).

Milano, 08 FEB. 2001

p. AUSIMONT S.p.A.

SAMA PATENTS

(Daniele Sama)



ARENT FOX KINTNER PLOTKIN & KAHN PLLC
1050 Connecticut Avenue, N.W., Suite 400
Washington, D.C. 20036-5339

Docket No. 108910-00051
Serial No. New Application Filed: February 5, 2002